

SURFACE TREATMENT**BEST AVAILABLE COPY**

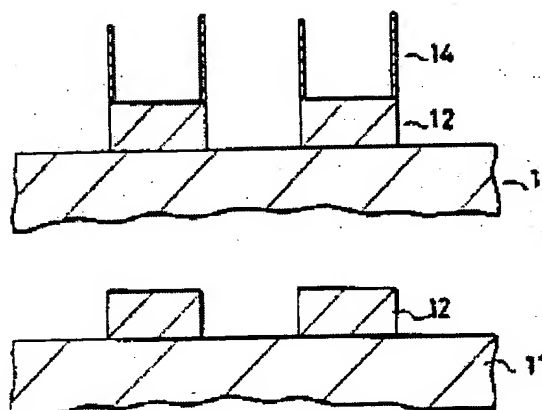
Patent number: JP1243528
Publication date: 1989-09-28
Inventor: HORIOKA KEIJI; MURAGUCHI TOSHIYA; OKANO HARUO
Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO
Classification:
- **International:** H01L21/308; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/308
- **European:**
Application number: JP19880069785 19880325
Priority number(s): JP19880069785 19880325

Report a data error here

Abstract of JP1243528

PURPOSE: To enhance the performance of an element by a method wherein at least one kind out of hydrogen fluoride, ammonium fluoride and hydrofluorosilicic acid and a weak-acid nonaqueous solvent are used as an etching solution in order to remove an impurity without corroding a metal wiring part.

CONSTITUTION: A substrate to be treated having a wiring layer 12 of a metal (e.g., aluminum) or a metal alloy (e.g., an aluminum alloy) which has been treated by dry etching or the like and to which an impurity containing a metal has adhered on the surface is immersed in an etching solution; its impurity 14 is removed. During this process, as this etching solution, an etching solution which contains at least one kind out of hydrogen fluoride, ammonium fluoride and hydrofluorosilicic acid and a weakly acidic nonaqueous solvent (e.g., an organic fatty acid such as glacial acetic acid or the like or phenol) and whose water content is 20% or lower in terms of its volume ratio is used. Then, the impurity 14 such as aluminum oxide, aluminum hydroxide or the like can be removed without corroding the wiring layer 12. By this setup, the performance of an element can be enhanced.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-243528

⑬ Int.Cl.⁴
H 01 L 21/308

識別記号 庁内整理番号
C-8223-5F

⑭ 公開 平成1年(1989)9月28日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 表面処理方法

⑯ 特 願 昭63-69785

⑰ 出 願 昭63(1988)3月25日

⑱ 発 明 者 堀 岡 啓 治 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内
⑲ 発 明 者 村 口 要 也 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内
⑳ 発 明 者 岡 野 晴 雄 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内
㉑ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
㉒ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

表面処理方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 表面に金属元素を含む不純物が付着した金属若しくは金属合金の配線層を有する被処理基体を、弗化水素、弗化アンモニウム及び珪弗酸の少なくとも1種と弱酸性の非水溶媒を含むエッチング液に浸漬して、前記不純物を除去することを特徴とする表面処理方法。
- (2) 前記配線層は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。
- (3) 前記エッチング液は、含水量が体積比20%以下であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。
- (4) 前記弱酸性の非水溶媒として、水酢酸等の有機酸又はフェノールを用いたことを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。
- (5) エッチングマスクを用いてドライエッチング

により選択的にエッチング加工され、表面にアルミニウムを含む不純物が付着したアルミニウム若しくはアルミニウム合金の配線層を有する被処理基体を、エッチング液に浸漬して表面の不純物を除去する表面処理方法において、前記エッチング液として、弗化水素、弗化アンモニウム及び珪弗酸の少なくとも1種と弱酸性の非水溶媒を含み、且つ含水量が体積比で20%以下のものを用い、前記被処理基体を前記エッチングマスクを除去する前又は除去した後に前記エッチング液に浸漬することを特徴とする表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、被処理基体の表面の不純物を除去する表面処理方法に係わり、特に半導体集積回路素子に用いられる金属配線の表面に残存する酸化物等を除去する表面処理方法に関する。

(従来の技術)

従来、半導体集積回路素子の製造工程におい

ては、素子間の配線形成に次のような工程が用いられる。即ち、アルミニウム等の金属薄膜を堆積した後、その上にレジストパターンを形成する。次いで、レジストをマスクに反応性イオンエッチング(RIE)等を用いた微細加工によって金属薄膜にパターンを転写した後、プラズマ灰化によりレジストを除去する。

レジスト除去後の表面を観察すると、残存した金属薄膜の端から垂直に立った残留物が生じる場合がある。これは、RIEの際にイオン衝撃のためにスパッタされたアルミニウムがレジストの側壁に再付着したものであり、レジスト中の炭素やプラズマ灰化の雰囲気ガスの炭素と反応して酸化アルミニウムや水酸化アルミニウム等の安定な化合物を形成している。このような残留物は鋭く割られ易いため、工程が進むにつれウェハ全体に再付着したゴミとなり、集積回路素子の特性を著しく悪化させる。

一方、多層配線工程では、アルミニウム等の第1層配線を形成した後、酸化シリコン等を層間絶

縁膜として堆積し、これにコンタクトホールを開け、さらに第2層目の配線材料を堆積させる。その際、下地の第1層配線であるアルミニウム表面に存在する自然酸化膜が配線抵抗を増大させる要因となっている。

従って、これらの酸化物や炭化物は、何等かの洗浄工程で除去する必要がある。従来、その除去方法として用いられているのは、希硫酸水溶液を使って溶かす方法である。しかし、アルミニウム自身は酸化物や炭化物よりも酸に溶解し易いので、洗浄工程でその一部が腐蝕される問題がある。また、最近では配線用のアルミ合金としてアルミニウム-シリコン-銅等の合金が用いられる場合がある。銅の添加は電流に伴いアルミニウム原子が移動するエレクトロマイグレーション現象を防止する効果があり、配線の信頼性が向上する。しかし、一方で希硫酸溶液のような電解質水溶液中では、アルミニウムと銅の酸化還元電位の差が大きいため、局部的に電池が形成され、アルミニウムの溶解が極めて速く進行する問題が生じていた。

また、アルゴン等の不活性ガスを用いてエッチング残留物や自然酸化膜等をスパッタ除去する方法も試みられているが、下地の素子に強い電界がかかるため、例えばMOSトランジスタやMOSキャパシタの誘電体膜が絶縁破壊する等、特性が劣化する問題がある。

(発明が解決しようとする課題)

このように従来の表面処理方法では、反応性が高く腐蝕し易いアルミニウム等の金属配線を損なわずに、表面に付着した酸化物や炭化物を除去することは困難であった。

本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、金属配線を損なわずに表面に付着した酸化物や炭化物を除去することができ、ドライエッチング後の洗浄処理に適した表面処理方法を提供することにある。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明の骨子は、エッチング液として、アルミニウム等の金属を侵さず、酸化物や炭化物を選

択的に溶解するものを用いることにある。

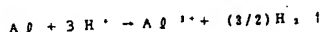
即ち本発明は、ドライエッチング等により加工され、表面に金属を含む不純物が付着した金属(例えばアルミニウム)若しくは金属合金(例えばアルミニウム合金)の配線層を有する被処理基体を、エッチング液に浸漬して不純物を除去する表面処理方法において、前記エッチング液として、弗化水素、弗化アンモニウム及び珪弗酸の少なくとも1種と弱酸性の非水溶液(例えば水酢酸等の有機脂肪酸又はフェノール)を含み、且つ望ましくは含水量が体積比20%以下のエッチング液を用いるようにした方法である。

(作用)

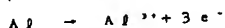
アルミニウムのドライエッチング後に生じる残留物の主成分である酸化アルミニウム(Al_2O_3)又は水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)は、弗化水素、弗化アンモニウム及び珪弗酸等と反応して、例えば次式の反応式に従って

$Al_2O_3 + 12HF \rightarrow 2H_2AlF_6 + 3H_2O$
 $Al_2(OH)_3 + 6HF \rightarrow H_2AlF_6 + 3H_2O$
 アルミ、弗酸又はその水和物を作る。この化合物は、水や有機カルボン酸等の酸性溶媒に溶解する性質がある。

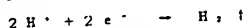
一方、金属アルミニウムは分子状弗化水素とは反応せず、溶液中の水素イオンと反応して溶解する。



また、 $Al-Si-Cu$ のように Al と比べて電極電位の低い金属が共存する場合、電解質溶液中では局部電池が形成されて Al の電位が高くなるため、



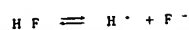
の反応が促進されて、 Al の溶解が進むと同時に Cu 表面では



の反応により水素が生成する。

これらの金属アルミニウムの腐蝕反応はいずれも溶液中の水素イオンとの反応である。従って、

弗化水素の電離を抑えれば、アルミニウムの腐蝕を抑えることができる。溶液中では弗化水素は次式



の平衡関係にあるが、酸性溶液中では平衡が左側にかたよる。即ち、有機カルボン酸等の非水溶性溶媒である HF や NH_4F 、 $F_2H_2SiF_6$ の解離が抑えられる。

従って本発明によれば、エッチング液として、弗化水素、弗化アンモニウム及び珪弗酸の少なくとも1種と弱酸性の非水溶媒を用いることにより、酸化アルミニウムや水酸化アルミニウム等の不純物を、アルミニウム等からなる金属配線の腐蝕を伴わずに除去することができる。

(実施例)

以下、本発明の詳細を図示の実施例によって説明する。

第1図は本発明の一実施例方法を採用したアルミニウム配線の形成工程を示す断面図である。まず、第1図(a)に示す如く、表面に予め絶縁層と

してシリコン酸化膜11を形成したシリコンウェハ(図示せず)上に、 $Al-Si$ (1%)合金からなる厚さ1 μm の薄膜12をスパッタ装置により形成する。その後、第1図(b)に示す如く、薄膜12上にフォトリソストを用いて配線パターンに対応したマスク13を形成する。

次いで、第1図(c)に示す如く、RIE法によって薄膜12を選択エッチングする。このエッチングには平行平板型のドライエッチング装置を使用し、エッチングに用いたガスは塩素。容器内圧力は5Pa、カソードに印加した高周波電力(13.5MHz)の密度は1W/cm²であった。次いで、酸素ガス中でプラズマ灰化法によりレジストマスク13を除去し、走査型電子顕微鏡で観察を行うと、第1図(d)に示す如く、アルミニウム配線(薄膜12)の端部から垂直に立った残存物14が残っていることが確認された。

次に、上記試料に本発明を適用して不純物の洗浄処理を行う。まず、弗化水素(HF)49%の水溶液を純度99.9%の水酢酸(CH_3COOH)に溶解し、

HF に対して CH_3COOH の希釈率40倍の溶液を調整し、エッチング液とした。第1図(d)に示す試料をこのエッチング液に10分間浸漬し、次にエチルアルコールで洗浄した後、乾燥した。第1図(e)にその結果を示すように、残存物14は完全に除去され、 Al 合金薄膜12自体の腐蝕は観察されなかった。

第2図はこのエッチング液による残存物14の除去所要時間及び Al 自体の腐蝕速度と、 CH_3COOH による希釈率との関係を示す特性図である。希釈率10倍の場合、除去に必要な時間は1分である。これに対し、 Al の腐蝕速度は100Å/分であり、除去中に腐蝕される Al は100Åに過ぎない。また、希釈率840倍の場合、残存物除去のためには100分を要するが、 Al の腐蝕速度も3Å/分と小さいため、腐蝕される Al は300Åに過ぎず、実質的に腐蝕を無視できる。

これに対し、第3図は、 HF の水溶液を用いた時の希釈率に対する残存物14の除去時間及び Al の腐蝕速度の関係を示す特性図である。同じ

希釈率の場合、残存物の除去時間はCH₃COOH溶液の場合と略等しいが、Alの腐蝕速度は10倍程度大きく、除去中の腐蝕が顕微鏡できないものとなる。

第4図はエッチング液中の水分の含有量とAlの腐蝕速度の関係を示したが、含水量20%を超えると腐蝕速度が急激に大きくなる。従って、本発明の有効性が発揮されるのは含水量が20%以下の場合である。なお、第2図乃至第4図ではAlの腐蝕速度をプロットしているがAl合金の場合もこれと略同様となる。

かくして本実施例によれば、RIEで加工された後のAl合金からなる配線層を有する試料を、HFとCH₃COOHを含むエッチング液で処理することにより、配線層の腐蝕を招くことなく表面に付着した残存物を確実に除去することができる。従って、配線層の信頼性向上をはかることができ、半導体集積回路素子の特性向上等に寄与することが可能となる。

次に、本発明を多層配線形成に適用した例について第5図を用いて説明する。まず、先の実施例

と同様にして第5図(a)に示す如く、シリコン酸化膜51上にアルミニウムの第1層配線52を形成する。次いで、CVD法を用いて第5図(b)に示す如く、シリコン酸化膜53を層間絶縁膜として堆積した後、RIE法を用いてコンタクトホール54を開ける。

次いで、第2層目の配線材料を堆積させる前に、アルミニウムからなる第1層配線52の表面に存在する自然酸化膜55を除去するため、塩化5%の酢酸溶液を用い、3分間浸漬処理した。その後、エタノールで洗浄した後、スパッタ装置容器に入れ、第2層目のアルミニウム膜56を堆積した。乾燥後、スパッタ装置に導入するまでの処理は、再度自然酸化膜が成長することを防ぐため、乾燥室で取換った。

このように形成した第1層と第2層の配線の間の抵抗を測定した。その結果、接触抵抗は $0.1\Omega/\mu m^2$ 以下であった。これに対し、自然酸化膜の除去を行わなかった場合は、 $2\Omega/\mu m^2$ であり、本処理によって接触抵抗を1/20以下に低減

できることが確認された。

ここで、本実施例で塩化を用いた理由は、層間絶縁膜53として用いる気相成長SiO₂膜がエッチングされることを防止するためである。塩化はHFとSiO₂の反応で生じた化合物であるため、SiO₂を殆ど溶解しない。また、エッチング液に浸漬した後、水を用いずエタノールで洗浄するのは、水洗中に残留した弗化水素による腐蝕を防止する効果を有する。その後の乾燥は、250℃以上の温度で乾燥室中で30分以上行うことが望ましい。

また、本実施例では第2層目の金属配線層としてアルミニウムを用いたが、例えばタングステン等に用いる場合にも有効である。タングステン薄膜は、6弗化タングステン(WF₆)ガスからCVD法により金属上に選択的に成長できるが、アルミニウム土の自然酸化膜はこのような選択成長の妨げとなる。本発明を用いて予め自然酸化膜を除去した後、このような選択成長を行うとその効果は絶大である。

なお、本発明は上述した各実施例方法に限定されるものではない。例えば、エッチング剤としては弗化水素や塩化以外に、弗化アンモニウム等又はこれらの混合物を用いてもよい。つまり、FとHを含む水溶液中で酸性となる化合物であればよい。さらに、溶媒としてはCH₃COOH以外にフェノール等の有機酸、カルボン酸、その他の種々の非水酸性溶媒を用いることができる。また本実施例では、アルミニウムをエッチング加工後にO₂プラズマで灰化法を用いて一旦エッチングマスクを除去した後には不純物を除去している。この方法は、少なくともマスクの調整に付着した不純物に対しては表と裏の両面から溶解が進む点で有利である。しかし、プラズマ灰化時に不純物がより硬化して、溶解し難くなる場合もある。ドライエッチングの条件やアルミニウム合金の組成、エッチングマスクの材質等によって、適宜これらの工程の順序を入替えてもよい。また、配線層はアルミニウムやアルミニウム合金に限るものではなく、残存物の除去としての希釈水溶液等の洗浄液では腐蝕が

生じる金属又は合金に適用することが可能である。
その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々
変形して実施することができる。

〔発明の効果〕

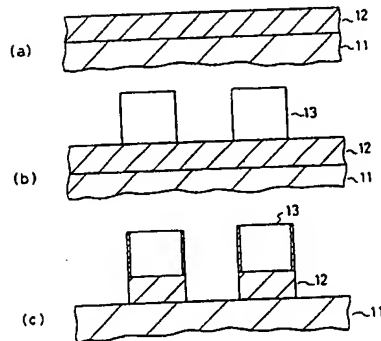
以上詳述したように本発明によれば、金属自
体の腐蝕を伴わずに表面の薄い金属酸化物や炭化
物を除去することができる。従って、本発明を集
積回路素子の製造に適用すれば、ゴミの発生量が
低下して良品率が向上し、また多層配線の配線間
の低抗が低減され、素子の性能が向上する。

4. 図面の簡単な説明

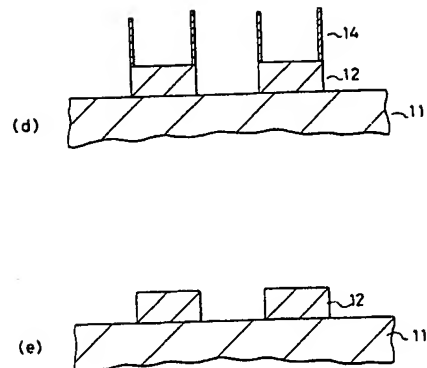
第1図は本発明の一実施例に係わる配線形成
工程を示す断面図、第2図はCH₃COOHを溶媒とし
て用いた場合の付着物の除去時間及びAの腐蝕
速度を示す特性図、第3図はH₂Oを溶媒として
用いた場合の付着物の除去時間及びAの腐蝕速
度を示す特性図、第4図はエッチング液中の水分
の含有量とAの腐蝕速度との関係を示す特性図、
第5図は本発明の他の実施例に係わる多層配線形
成工程を示す断面図である。

11、51、53…シリコン酸化膜、12…
アルミニウム合金薄膜、13…フォトリジスト
マスク、14…残存物、52…アルミニウム合金
薄膜(第1層配線)、54…コンタクトホール、
55…自然酸化膜、56…第2層配線。

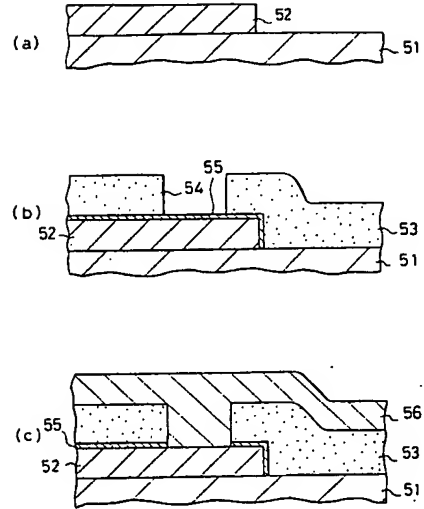
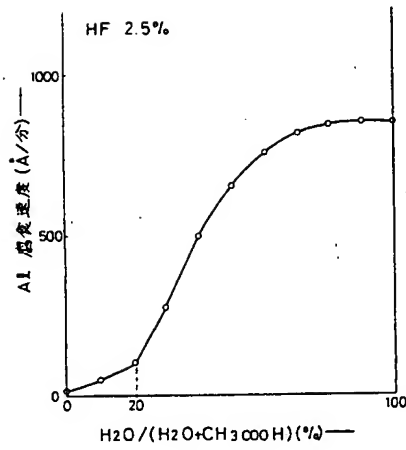
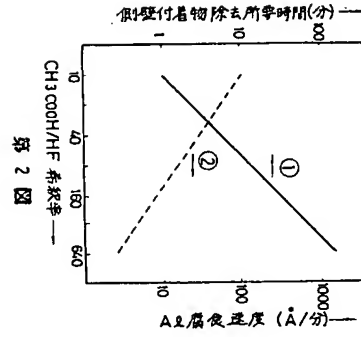
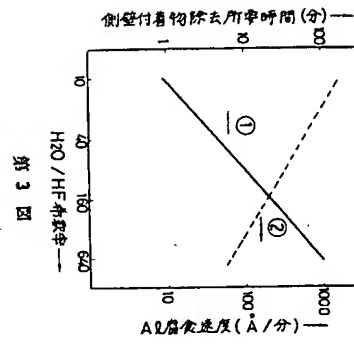
出願人代理人 井理士 鈴江 武彦



第1図



第1図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.